

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung DE 101 10 471.5 über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 10 471.5

Anmeldetag: 05. März 2001

Anmelder/Inhaber: Micronas GmbH, 79108 Freiburg/DE

Erstanmelder: Siemens Aktiengesellschaft,
80333 München/DE

Bezeichnung: Alkoholsensor nach dem Prinzip der
Austrittsarbeitsmessung

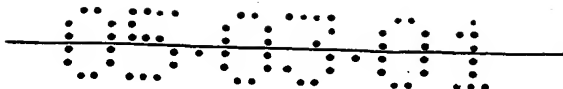
IPC: G 01 N 27/414, G 01 N 33/48

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der Teile der am 05. März 2001 eingereichten Unterlagen dieser Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopierverfahren bedingten Farbabweichungen.

München, den 6. Mai 2009
Deutsches Patent- und Markenamt
Die Präsidentin

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the official representing the German Patent and Trademark Office.



Beschreibung

Alkoholsensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung

- 5 Die Erfindung betrifft einen Alkoholsensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung, der in Form eines gassensitiven Feldeffekttransistors dargestellt ist.

- 10 Es besteht nach wie vor Bedarf an kostengünstigen, nicht invasiven Alkoholsensoren, die die Konzentration von Alkohol in verschiedenen Gasgemischen bestimmen. Die Entwicklung eines solchen Alkoholsensors ist von großer Bedeutung, da die Bestimmung der Alkoholkonzentration bei verschiedenen Anwendungen wie zum Beispiel der Detektion des Blutalkoholwertes
- 15 durch die Bestimmung von Ethanol in der Ausatemluft oder auf der Haut im Bereich der Membran-Biotechnologie, beispielsweise bei Fermenterprozessen, oder auch bei der Raumluftüberwachung, beispielsweise für die Arbeitsplatzsicherheit, unbedingt erforderlich ist. Im Stand der Technik sind insbesondere
- 20 keine Sensoren bekannt, die ausreichend langzeitstabil oder kostengünstig sind.

- 25 Die Bestimmung der Alkoholkonzentration in der Ausatemluft ist gerade im Bereich der Überprüfung der Fahrtüchtigkeit im Straßenverkehr sehr wesentlich, insbesondere zur Einhaltung der Promillegrenze. Für diese Anwendungen ist die Entwicklung von kostengünstigen Alkoholsensoren unbedingt erforderlich, um vielseitig verwendbare günstige Handgeräte zur Verfügung zu stellen.

- 30 Im Bereich der Diagnostik von Asthma mittels Stickoxid-Detektion in der Ausatemluft ist die Elimination von Störeffekten von großer Bedeutung, wie beispielsweise die Elimination von Effekten anderer Gase, die in hoher Konzentration
- 35 vorliegen. Die Konzentration von Ethanol kann in der Ausatemluft auf bis zu 1500 ppm ansteigen. Mit einem Alkoholgassensor kann somit parallel die Konzentration von Ethanol be-

stimmt werden und damit die Qualität der eigentlichen Stickoxid-Detektion überprüft, entsprechend wiederholt und dadurch verbessert werden.

- 5 Neben der Bestimmung der Alkoholkonzentration in der Ausatemluft kann der Alkoholgehalt nach einer Alkoholaufnahme auch auf der Haut nachgewiesen werden. Damit kann eine Möglichkeit geschaffen werden, den Alkoholgehalt kontinuierlich zu messen ohne aktive Mithilfe der zu untersuchenden Person. Dies ist
- 10 ideal für die Überwachung von Personen, die wenig kooperationsfähig sind, wie es beispielsweise in der Notfallmedizin in Kliniken oder in der Psychiatrie vorkommt.

- Messungen der Alkoholkonzentration im Bereich der Biotechnologie sind wichtig für Verfahren, bei denen beispielsweise
- 15 Methanol als Substrat bei Fermenterprozessen eingesetzt wird. Die genaue Einhaltung der Methanolkonzentration in einem bestimmten optimalen Bereich ist für die Durchführung der Fermentation und die Aufrechterhaltung der Fermentationsprozesse
- 20 von großer Bedeutung. Die Kontrolle der Alkoholkonzentration in der Umgebungsluft, beispielsweise für die Überwachung von Arbeitsplätzen, ist sehr wichtig, um die Arbeitsplatzsicherheit zu gewährleisten und sogenannte MAK-Werte einzuhalten. Diese liegen in Bezug auf Ethanol bei 1000 ppm und bei Methanol bei 200 ppm. Auch hier ist der Einsatz eines kostengünstigen Alkoholsensors oder sogar eines persönlichen Alkohol-
- 25 Warngerätes wünschenswert.

- Bekannte kommerzielle Alkoholsensoren funktionieren im wesentlichen nach folgendem Prinzip:
- 30 Ein Teil wird nach dem resistiven Prinzip betrieben, wobei Halbleiter-Materialien als gassensitive Schicht eingesetzt werden. Ein bekanntes gassensitives Material für derartige Sensoren ist beispielsweise Zinnoxid. Galliumoxid als Halb-
- 35 leiter-Material weist ebenfalls eine sehr gute Sensitivität und gegenüber dem Zinnoxid noch eine höhere thermische Langzeitstabilität auf. Durch die Kombination verschiedener Fil-

terschichten über den gassensitiven Schichten konnten sehr selektive Sensoren zur Detektion von Ethanol entwickelt werden. Als Materialien für Filterschichten sind beispielsweise Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid bekannt. Diese Entwicklungen konnten Querempfindlichkeiten zu sogenannten Störgasen unterdrücken. Nachteilig an Halbleiter-Alkoholsensoren ist jedoch ihr bisher notwendiger Leistungsbedarf für die Sensorheizung, die obligatorisch ist. Aus diesem Grund sind Varianten zum Einsatz als Modultechnik-Elemente oder in batteriebetriebenen Geräten, beispielsweise einem Handy, derzeit nicht möglich.

- Weiterhin sind elektrochemische Alkoholsensoren bekannt, die auch als Atemalkohol-Handmessgeräte eingesetzt werden.
- 15 Nachteilig daran ist, dass derartige Mess-Systeme nur eine begrenzte Lebensdauer besitzen und kostenintensiv sind. Im Bereich der optischen Messmethoden gibt es Infrarotsensoren zur Bestimmung von Alkohol in der Ausatemluft oder auch Gassensoren, die auf dem Prinzip der Catalumineszenz beruhen.
- 20 Die Infrarot-Detektion mit Bandpassfiltern zeigt oft eine hohe Querempfindlichkeit zu verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Gasen, wobei der selektive Nachweis von Alkoholen unter realen Bedingungen nicht garantiert werden kann. Alkoholsensoren auf der Basis von Catalumineszenz können zwar zwischen
- 25 verschiedenen Alkoholen unterscheiden, wie beispielsweise zwischen Ethanol und Butanol, jedoch nicht zwischen Alkoholen und Ketonen. Darüber hinaus sind diese optischen Messmethoden sehr kostenintensiv.
- 30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen kostengünstigen, möglichst transportablen Alkoholsensor zur Verfügung zu stellen. Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmalskombination entsprechend Anspruch 1.
- 35 Vorteilhafte Ausgestaltungen können den Unteransprüchen entnommen werden.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass mit einer Kombination aus einem Sensor, der nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung ausgelesen wird und in Form eines Feldeffekttransistors dargestellt ist, wesentliche Vorteile hinsichtlich der Energieversorgung erzielbar sind. Dies wird bisher bei keinem Alkoholsensor ausgenutzt. Die besondere Auswahl von Polymeren oder anorganischen Metalloxiden als sensitive Schicht ergibt eine weitere Optimierung eines derartigen Alkoholsensors. Die wesentlichen Vorteile bestehen in möglichen Betriebstemperaturen, die zwischen der Raumtemperatur und maximal 60°C liegen. Hierdurch können Messungen bei reduziertem Heizenergiebedarf durchgeführt werden, was die Entwicklung eines kostengünstigen Sensors ermöglicht und Anwendungen mit geringem Angebot an elektrischer Leistung erschließt. Darüber hinaus bietet der Sensor die Vorteile mit einer größeren Bandbreite sensitive Materialien auszuwählen, die beispielsweise relativ einfach präpariert werden können. Die Beschichtung der Gassensoren mit einer gassensitiven Schicht kann durch Polymere, wie beispielsweise Polysiloxan, Polyetherurethanen, Polycarbonat oder Calixarene erfolgen. Darüber hinaus zeigen auch Metalloxide wie z. B. Scandiumoxid alkoholsensitive Eigenschaften. Durch die Kombination verschiedener gassensitiver Schichten, die auf unterschiedliche Gase ansprechen, können beispielsweise Temperatur- und Feuchtigkeitseinflüsse bei der Alkoholmessung eliminiert werden.

Im folgenden werden anhand von schematischen Figuren Ausführungsbeispiele beschrieben:

Figur 1 zeigt das Konzept eines gassensitiven Feldeffekttransistors in zwei Varianten,

Figur 2 zeigt einen Feldeffekttransistor in doppelter Ausführung zur Kompensation des Feuchte-Einflusses mit feuchte- und alkohol-sensitiver Schicht,

Figur 3 zeigt die hypothetische Struktur von Polysilsesquioxan,

5 die Figuren 4A und 4B zeigen die Änderung der Austrittsarbeit bei verschiedenen Ethanolkonzentrationen in synthetischer Luft bei 28% relativer Feuchte und die Ethanolkennlinie bei einer Temperatur von 60 °C,

10 Figur 5 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit von Polycyclopentylsilsesquioxan bei verschiedenen Methanolkonzentrationen bei einer Sensortemperatur von 60°C bei einer Messung in synthetischer Luft mit 30 % relativer Feuchte,

15 Figur 6 zeigt den Zeitverlauf der Austrittsarbeitendifferenz zweier Sc_2O_3 -Proben bei einer Applikation von 70 ppm Methanol bei Raumtemperatur in synthetischer Luft mit 40% relativer Feuchte.

20 Die Beschichtung von Gassensoren kann durch Polymere wie beispielsweise Polysiloxane, Polyetherurethanane, Polycarbonate oder Calixarene erfolgen. Darüber hinaus zeigen auch Metalloxide wie beispielsweise Scandiumoxid alkoholsensitive Eigenschaften.

25 Durch die Auslesung der Austrittsarbeit über einen neu entwickelten Feldeffekttransistor (FET) wird ein kleiner und kostengünstiger Aufbau dieses Gassensor-Systems ermöglicht.

30 Figur 1 zeigt dazu zwei Varianten für den Aufbau des Feldeffekttransistors. Die gassensitive Schicht 1 kann entsprechend Variante 1 separat auf einem Substrat aufgebracht sein und sich gegenüber dem Gate des Feldeffekttransistors befinden. Entsprechend Figur 1 befindet sich die gassensitive Schicht 1
35 auf einer Gateelektrode 3.

Entsprechend der Variante 2 in Figur 1 wird ein in der Aufbautechnik wesentlich einfacherer Schichtaufbau dargestellt. In diesem Fall ist die gassensitive Schicht 1 direkt auf dem Gate des Feldeffekttransistors, also auf der Seite des Substrates, an der die Source- und Drainbereiche platziert sind, aufgebracht.

Durch die Kombination von verschiedenen Schichten in einer Sensoranordnung können die Temperatur- und Feuchteinflüsse relativ zu dem zu messenden Sensorsignal für das Zielgas bestimmt werden. Werden gleichzeitig in einer Sensoranordnung bzw. in einem Feldeffekttransistor eine feuchte, sensitive Schicht und eine alkoholsensitive Schicht eingesetzt, so ermöglicht dies einen direkten Signalabgleich und eine spezifische Bewertung des eigentlichen Alkoholsignals. Damit kann schließlich ein Alkoholsensor entwickelt und zur Produktion gebracht werden, dessen Querempfindlichkeiten fast vollständig eliminiert sind.

In der Figur 2 sind zwei unterschiedliche gassensitive Schichten 5 und 6 angedeutet. Die eine Schicht ist sowohl auf Alkohol als auch auf Feuchte sensitiv. Die andere Schicht ist lediglich auf Feuchte sensitiv, so dass deren Signal zur Eliminierung des Feuchte-Einflusses auf das eigentliche Nutzsignal mit dem Ziel der Alkoholdetektion für eine Korrektur verwendbar ist. Den gassensitiven Schichten 5 und 6 sind jeweils gegenüberliegend von einem Source-Drainbereich positioniert.

Durch den vorgestellten Sensor ist die Entwicklung für einen Alkoholsensor mit einer Vielzahl von Anwendungsfällen in kostengünstiger Form möglich. Die Anwendungsfälle sind beispielsweise Alkoholmessungen im Ausatemgas, bei Fermenterprozessen oder beispielsweise für die Arbeitsplatzsicherheit möglich.

Die wesentlichen Merkmale der Erfindung liegen in der Kombination des Messprinzips der Austrittsarbeitänderung und der

Verwendung von speziellen Schichtmaterialien zur Bestimmung von Alkohol in Gasen. Durch die Anwendung einer zweiten gas-sensitiven Schicht, die beispielsweise ausschließlich auf Feuchte reagiert, können Querempfindlichkeiten, insbesondere in der Atemluft, kompensiert werden. Damit ist es möglich, die Alkoholkonzentration durch einen Sensor mit geringer Betriebsenergie und geringen Herstellungskosten bereitzustellen.

- Die Figur 3 zeigt die Struktur von Polysilsesquioxan. Untersuchungen von verschiedenen Verbindungen haben gezeigt, dass Polymere wie Polysiloxane für eine direkte Messung von Ethanol mittels Austrittsarbeitänderung besonders geeignet sind. Hierbei eignen sich insbesondere die Polysilsesquioxan-Derivate, die sich durch ihre besondere Struktur und stöchiometrische Zusammensetzung ($\text{R}_3\text{SiO}_{1,5}$) aus der Klasse der Polysiloxane hervorheben.

- In Figur 4 sind Austrittsarbeitsmessungen sowie die Ethanol-kennlinie von Polycyclopentylsilsesquioxan dargestellt.

- Zur Figur 4A ist anzumerken, dass das Signal der Sensoren bei zunehmender Ethanolkonzentration abnimmt. Die Sensitivität dieses Materials liegt bei einer Sensortemperatur von 60°C bei $-54,4\text{ meV}$ pro Dekade Ethanolkonzentration mit sehr schmalen Ansprechzeiten. Die gassensitive Schicht zeigt Querempfindlichkeiten zu Aceton mit -13 meV pro Dekade Acetonkonzentration und eine sehr geringe Stickoxidempfindlichkeit von -12 meV bei 2 ppm Stickoxid. In der normalen Ausatemluft befinden sich zwischen 3 ppb und 10 ppb Stickoxid. Weiterhin zeigte sich eine geringe Sensitivität zur Feuchte.

- Polycyclopentylsilsesquioxan zeigt neben der hohen Ethanol-sensitivität zwar eine geringere, aber dennoch gute Sensitivität zu Methanol.

In Figur 5 ist die Änderung der Austrittsarbeit bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen dargestellt. Die Sensitivität des Sensors liegt bei -26 meV pro Dekade Methanolkonzentration bei einer Sensortemperatur von 60 °C. Somit liegt die Sensitivität um den Faktor 2 niedriger als für Ethanol.

Als ein weiteres methanolsensitives Material konnte Scandiumoxid (Sc_2O_3) identifiziert werden. Zur Untersuchung der Gas-sensitivitäten wurden zwei Proben mit einer Scandiumdickschichtpaste hergestellt. Das Grundelement des Sensors besteht aus einem keramischen Aluminiumoxidelement, auf das ganzflächig eine Platinelektrode aufgebracht wird. Diese Elektrode dient zum elektrischen Kontaktieren des Kelvinaufbaus. Die Auftragung der Scandiumoxidpaste erfolgte mit Hilfe eines Pinsels. Es wurden verwendet $0,15$ g Sc_2O_3 und etwa 7 g organischer Binder wie beispielsweise Ethylcellulose in Terpeneol. Aufgrund der guten Löslichkeit von Scandiumoxid in dem verwendeten Binder können sehr homogene Schichten hergestellt werden. Die dabei erhaltenen Schichtdicken liegen im Bereich von einigen hundert Mikrometern. Das Keramikelement wird nach der Auftragung für ca. 30 Minuten bei 80 °C getrocknet und danach für etwa 15 Minuten bei 950 °C getempert. Der organische Binder in der Paste wird damit zersetzt und die Bildung einer polykristallinen Struktur wird ermöglicht. Eine Verbesserung der Haftung dieser Schichten auf dem Untergrund kann durch Einbrennen der Schicht bei Temperaturen über 1200 °C erreicht werden.

Bei der lichtmikroskopischen Betrachtung ist eine poröse Struktur erkennbar. Gegenüber der geometrischen Oberfläche ist die effektive Absorptionsfläche drastisch größer. Die Wechselwirkung mit Gasen wird begünstigt.

Figur 6 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeitendifferenz zwischen Sc_2O_3 bei einer Applikation von 70 ppm Methanol bei Raumtemperatur in synthetischer Luft. Der Messverlauf zeigt für beide Proben ein qualitativ gleiches Verhalten. Die dar-

gestellte Messung gilt für Raumtemperatur. Bei der Applikation von 70 ppm Methanol in synthetischer Luft vergrößert sich die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen der hier eingesetzten Gold-Referenz-Elektrode und dem Sc_2O_3 -Element.

- 5 Die Probe (a) in Figur 6 reagiert mit einer Kontaktpotentialänderung von 160 meV und die Probe (b) erreicht sogar 210 meV. Die unterschiedliche Sensitivität der beiden Proben kann zum einen auf der nicht Reproduzierbarkeit der Präparation der Schichten basieren oder zum anderen auf unterschiedlichen
- 10 Schichtdicken und unterschiedlichen Kristallstrukturen, die zu einem differenzierten Absorptionsverhalten führen.

- Je nach Einsatzfall können die beschriebenen organischen und anorganischen Schichten als Alkoholsensor sowohl zur Detektion von Ethanol, beispielsweise in der Ausatemluft, oder zur
- 15 Detektion von Methanol, beispielsweise bei Fermenterprozessen verwendet werden. Darüber hinaus dienen sie zur Detektion der Gasmenge bei der Alkoholmessung sowohl für Ethanol als auch für Methanol, beispielsweise bei der Arbeitsplatzsicherheit.

Patentansprüche

1. Alkoholsensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung, der dargestellt ist durch mindestens einen gassensitiven Feldeffekttransistor (FET) mit mindestens einem Substrat mit Source- und Drainbereich und mindestens einer dazu beabstandeten Gateelektrode, in dessen Gatebereich eine gas-sensitive Schicht bestehend aus einem Polymer oder einem anorganischen Metalloxid vorhanden ist, wobei die gassensitive Schicht direkt auf dem Substrat über dem Source- und Drainbereich aufgebracht ist.
2. Alkoholsensor nach Anspruch 1, bei dem Polymere dargestellt sind durch ein Polysiloxan oder ein Polysilsesquioxan-Derivat.
3. Alkoholsensor nach Anspruch 2, bei dem als Polysilsesquioxan-Derivat Polycyclopentylsilsesquioxan eingesetzt ist.
4. Alkoholsensor nach Anspruch 1, bei dem als Metalloxid Scandiumoxid (Sc_2O_3) eingesetzt ist.
5. Alkoholsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der mit einer elektrischen Heizung ausgestattet ist.
6. Alkoholsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Betriebstemperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur und 60°C liegt.
7. Alkoholsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der mehrere unterschiedliche gassensitive Schichten aufweist.
8. Alkoholsensor nach Anspruch 7, dessen gassensitive Schichten alkoholsensitiv sowie im wesentlichen feuchtesensitiv sind.

05.03.01

11

9. Alkoholsensor nach Anspruch 8, bei dem Feuchteinflüsse der alkoholsensitiven Schicht mittels der im wesentlichen feuchtesensitiven Schicht kompensiert werden.
- 5 10. Alkoholsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein gasinsensitiver Transistor zur Kompensation von Temperatureinflüssen vorhanden ist.

Zusammenfassung

Alkoholsensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung

- 5 Ein Alkoholsensor mit gassensitiven Schichten aus Polymeren
oder anorganischen Oxiden, dessen Signal mittels Austrittsar-
beitsänderung ausgelesen wird und der in Form eines Feldef-
fekttransistors dargestellt ist, bietet wesentliche Vorteile
hinsichtlich der Betriebsenergie und der einfachen Konstruk-
10 tion.

Figur 2

1/3
05.03.01

QdV OCE 15554

2001 P 03159

QdV

Fig 1

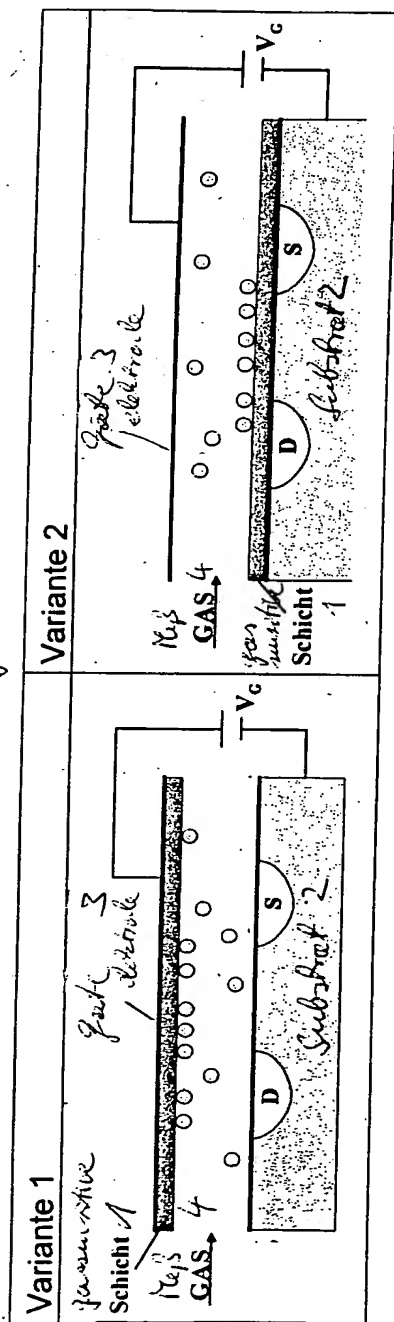
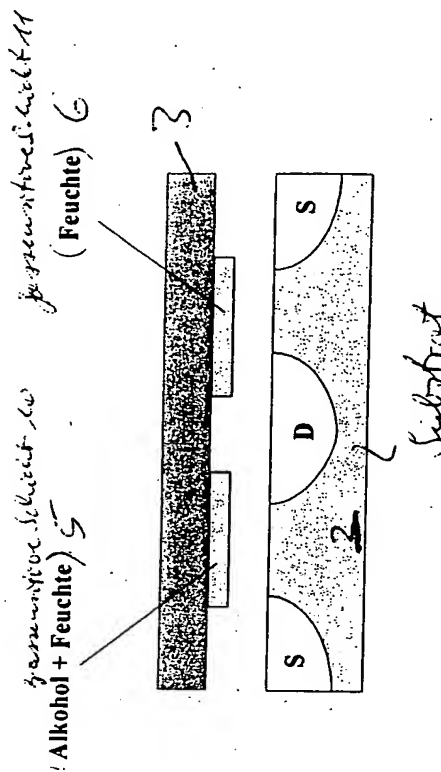


Fig 2



S = Source

D = Drain

V_G = Gate Spannung

Fig 1

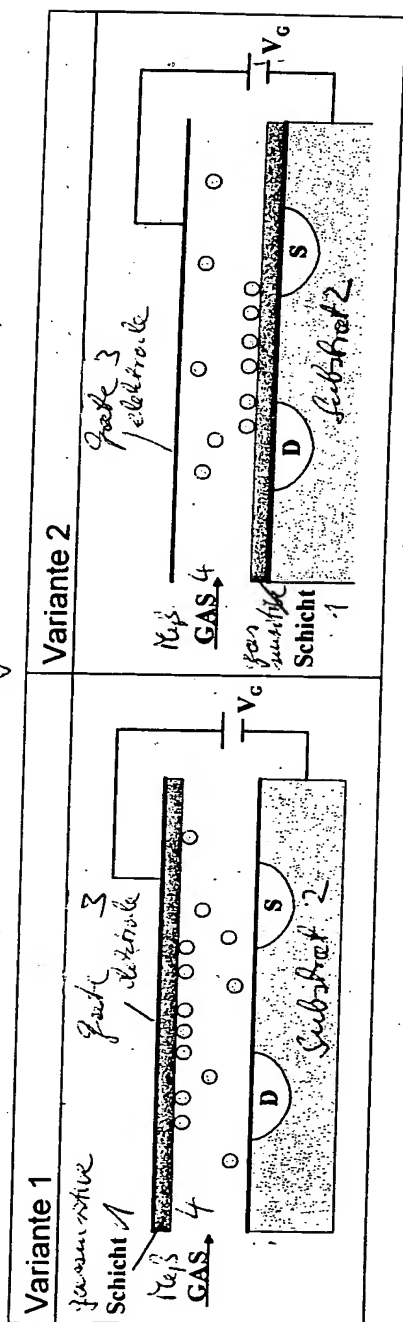
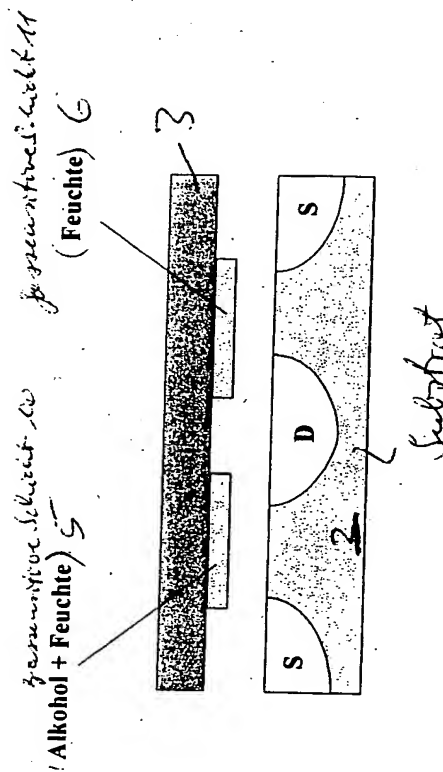


Fig 2



S = Source

D = Drain

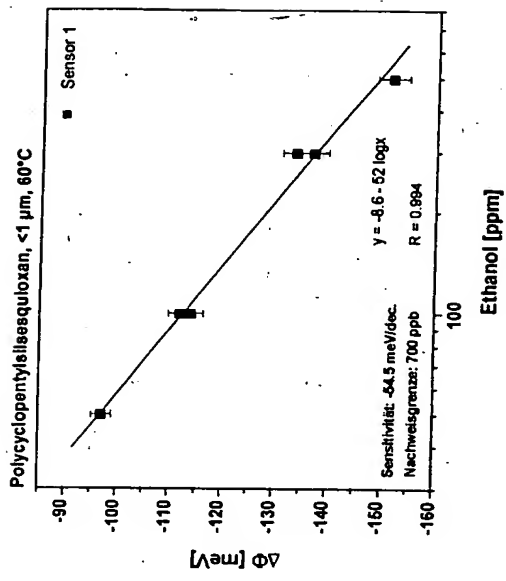
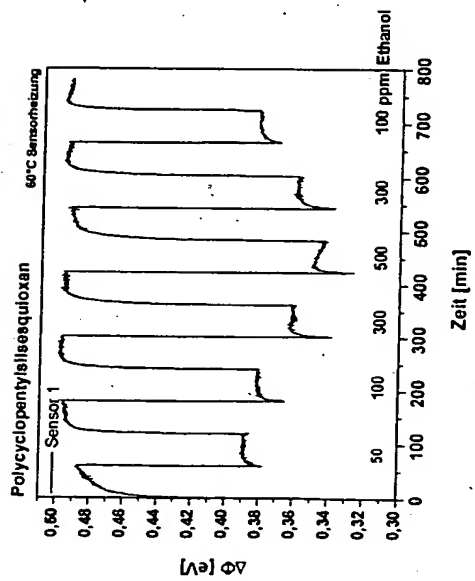
V_G = Gatespannung

05.03.01

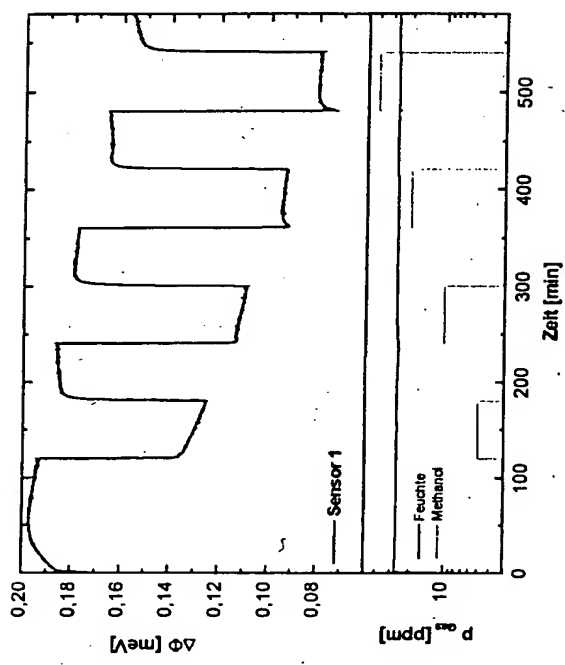
2/3

27
Loc 7 03:159
Qnd

Fy43



Fy5



3/3
05.03.01

00 E 1994
2001 P 03159
Qu)

18

Fig 3

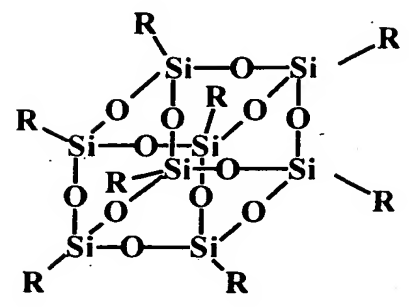


Fig 6

